

## LA COMPOSICION ISOTOPICA DEL AZUFRE Y DEL PLOMO EN LAS MINERALIZACIONES DE Zn-Pb DEL VALLE DE ARAN (PIRINEO CENTRAL) Y SU SIGNIFICADO METALOGENETICO

E. Cardellach\*, A. Canals\*\* y I. Pujals\*

### RESUMEN

La composición isotópica del azufre en sulfuros ( $\delta^{34}\text{S}$ ) de las mineralizaciones tipo sedimentario-exhalativo del Ordovícico superior del valle de Arán (Pirineos Centrales) varía entre +3,5 y +15,1 ‰ en los encajados en carbonatos y entre -2,7 y +5,5 ‰ en los encajados en materiales detríticos. Estos valores sugieren que dichos depósitos se formaron a partir de dos fuentes de azufre distintas: una originada por reducción de sulfato de origen marino y otra por lixiviación de materiales detríticos y/o volcánicos de edad cambro-ordovícica. El metamorfismo Hercínico no ha afectado significativamente las composiciones isotópicas originales de los sulfuros y las variaciones de la  $\delta^{34}\text{S}$  de los mismos en cada una de las dos litologías encajantes, podrían explicarse por pequeños cambios en la  $f\text{O}_2$ , temperatura o pH durante la formación de los depósitos. La composición isotópica del plomo de 6 galenas analizadas presenta las relaciones siguientes:  $18,02 \leq {}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} \leq 18,08$ ;  $15,66 \leq {}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} \leq 15,70$  y  $38,16 \leq {}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} \leq 38,29$ , similares a los reportados por Marcoux (1987) en los depósitos de Pierrefitte (Pirineo Central, Francia). A diferencia de los datos de isótopos de azufre, estos valores son muy homogéneos y apuntan hacia un reservorio de plomo situado en la corteza superior. Las edades calculadas a partir del modelo de evolución del plomo de Cumming y Richards (1975), varían entre 422 y 452 m.a. (Ordovícico superior), edad de los materiales encajantes. Este dato confirma la hipótesis del origen sedimentario-exhalativo de las mineralizaciones.

**Palabras clave:** Sulfuros, isótopos de azufre, isótopos de plomo, Pirineo Central.

### ABSTRACT

The sulfur isotopic composition of sulfides from sedex-type deposits enclosed within Upper Ordovician rocks in the valle de Arán (Central Pyrenees) ranges from +3.5 to +15.1 ‰ in mineralizations enclosed in carbonates and from -2.7 ‰ to +5.5 ‰ in mineralizations enclosed in detritic rocks. These values suggest two different sources of sulfur: a heavy source of crustal origin, probably related to the reduction of seawater sulfate, and a lighter one, resulting from leaching of underlying detritic and/or volcanic rocks of cambro-ordovician age. Hercynian metamorphism has not significantly altered the original sulfur isotopic composition of sulfides and their variation at the deposit scale can be explained by changes in T, pH or  $f\text{O}_2$  during sulfide deposition. Lead isotope composition of 6 galena samples have the following ratios:  $18.02 \leq {}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} \leq 18.08$ ;  $15.66 \leq {}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} \leq 15.70$  and  $38.16 \leq {}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} \leq 38.29$ , similar to those reported by Marcoux (1987) in the Pierrefitte deposits (Central Pyrenees, France). These values are very homogeneous and suggest a lead source situated within the upper crust. Calculated ages based on Cumming and Richards (1975) lead evolution model range from 422 to 452 m.a. (Upper Ordovician), which is the age of the enclosing rocks. These data confirm the hypothesis of a sedimentary-exhalative origin of the deposits.

**Key words:** Sulfides, sulfur isotopes, lead isotopes, Central Pyrenees.

\* Departament de Geologia. Facultat de Ciències. Universitat Autònoma de Barcelona. 08193 Bellaterra.

\*\* Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona. C/ Martí i Franquès, s/n. 08028 Barcelona.

## Introducción

Los indicios y mineralizaciones de Pb-Zn son abundantes a lo largo de todo el Pirineo Central, especialmente en los materiales pertenecientes al Ordovícico superior. En la vertiente francesa de esta zona del Pirineo destacan las minas de Pierrefitte y Bentaillou de las que se han beneficiado unas  $3,6 \times 10^6$  Tm con leyes del 10 % en Zn + Pb (Stojolan *et al.*, 1991). En la vertiente española, concretamente en el área del valle de Arán, las explotaciones mineras son en conjunto menos importantes, se remontan a principios de siglo y fueron abandonadas hacia los años cincuenta. Entre ellas destacan las del área de Bossost (minas Margalida, Victoria y Font dels Lladres) y Liat (minas Preciosa Pepita y Liat) con una producción total estimada de 600.000 Tm y leyes del 10 % Zn + Pb que localmente alcanzaron el 20 % en Liat.

Estos depósitos han sido objeto de estudios de detalle por varios autores, destacando Pouit (1986); Cardellach *et al.* (1982); Ovejero (1991); Martínez *et al.* (1982); Alonso (1979); García Sansegundo y Alonso (1989) y Pujals (1993). En conjunto ponen de manifiesto que estas mineralizaciones, controladas en parte por estructuras tectónicas (pliegues, fallas y cabalgamientos), pertenecen al tipo sedimentario-exhalativo y que han sufrido un intenso metamorfismo y deformación, principalmente durante la orogenia Hercínica.

En este trabajo, se presentan los primeros datos isotópicos de azufre en sulfuros (esfalerita, galena y pirrotina) y de plomo en galenas de algunas de las mineralizaciones más representativas del Ordovícico superior del valle de Arán (Pirineo Central, Lleida), con el fin de aportar nuevos datos que permitan conocer con mejor precisión tanto el origen como la evolución de este tipo de depósitos y al mismo tiempo poder compararlos con los datos de otros yacimientos del Pirineo.

## Situación geológica y mineralogía

Las muestras estudiadas proceden de depósitos situados en las zonas de Liat y de Bossost, geológicamente pertenecientes a los denominados Domo del Garona y de Bossost respectivamente (Zwart, 1979). Estos depósitos forman parte del conjunto de mineralizaciones de sulfuros de Zn-Pb distribuidas dentro del Paleozoico inferior del Pirineo Central (fig. 1).

Los materiales del área de Bossost están constituidos por granitos, migmatitas y por una sucesión de rocas detríticas de edad cambro-ordovícica (esquistos y cuarcitas) metamorfozados desde condi-

ciones en facies de los esquistos verdes hasta facies anfibolítica de alto grado. La deformación hercínica se manifiesta por la presencia de tres fases: F1, o principal, caracterizada por el desarrollo de una esquistosidad regional; F2, que genera pliegues apretados de plano axial subvertical y ejes subhorizontales, y F3, responsable del desarrollo de kink-bands.

En la zona de Liat, además de los materiales detríticos parecidos a los de Bossost, aparecen niveles de carbonatos y de conglomerados claramente pertenecientes al Ordovícico superior (Pujals, 1993; Ovejero, 1991). Estos dos últimos tipos de materiales presentan bruscos cambios laterales de potencia que han sido interpretados por Pouit (1986) como el resultado de fallas sinsedimentarias durante la evolución de la cuenca. Este mismo autor cita la presencia de materiales volcánicos (riolitas) y volcano-sedimentarios en la serie. Además, en el distrito de Pierrefitte, situado a unos 80 km hacia el NW del valle de Arán, las mineralizaciones de sulfuros de Zn-Pb encajan en materiales volcánicos (riolitas y basaltos espilitizados), confirmando el importante episodio extrusivo contemporáneo a la sedimentación del Ordovícico superior de la zona axial pirenaica (Pouit, 1978).

En Liat, el metamorfismo es de menor grado que en Bossost, no sobrepasando la facies de los esquistos verdes y la deformación se caracteriza por el desarrollo también de tres fases: F1, con pliegues isoclinales con esquistosidad subparalela a la estratificación; F2, con pliegues asimétricos de dirección N110-130E y planos axiales subverticales, y F3, con pliegues verticales de dirección NW-SE y E-W. Finalmente existe un sistema de fracturas tardías que afectan a todas las estructuras descritas.

Las mineralizaciones encajan, bien en materiales esquistoso-cuarcíticos (minas Victoria, Font dels Lladres, Liat, Reparadora) bien en carbonatos (minas Margalida y Preciosa Pepita). Aunque los depósitos han sido afectados por el metamorfismo y la deformación hercínica, en algunos de ellos se preservan parte de las estructuras estratoides originales (Cardellach *et al.*, 1982; Pujals, 1993). No obstante, las morfologías filonianas e irregulares con acumulación de los sulfuros en charnelas de pliegues, en fracturas o en planos de cabalgamiento, son muy frecuentes (García Sansegundo y Alonso, 1989) y en algunos casos han sido las acumulaciones explotadas.

Es de destacar la presencia de gangas de sílice, ankerita, sericita, clorita, anfíbol, turmalina y granate espesartínico, en forma de intercrecimientos con los sulfuros y que han sido interpretadas como sedimentos hidrotermales asociados a las mineralizaciones (exhalitas) por Pouit (1986) y por Pujals (1993).

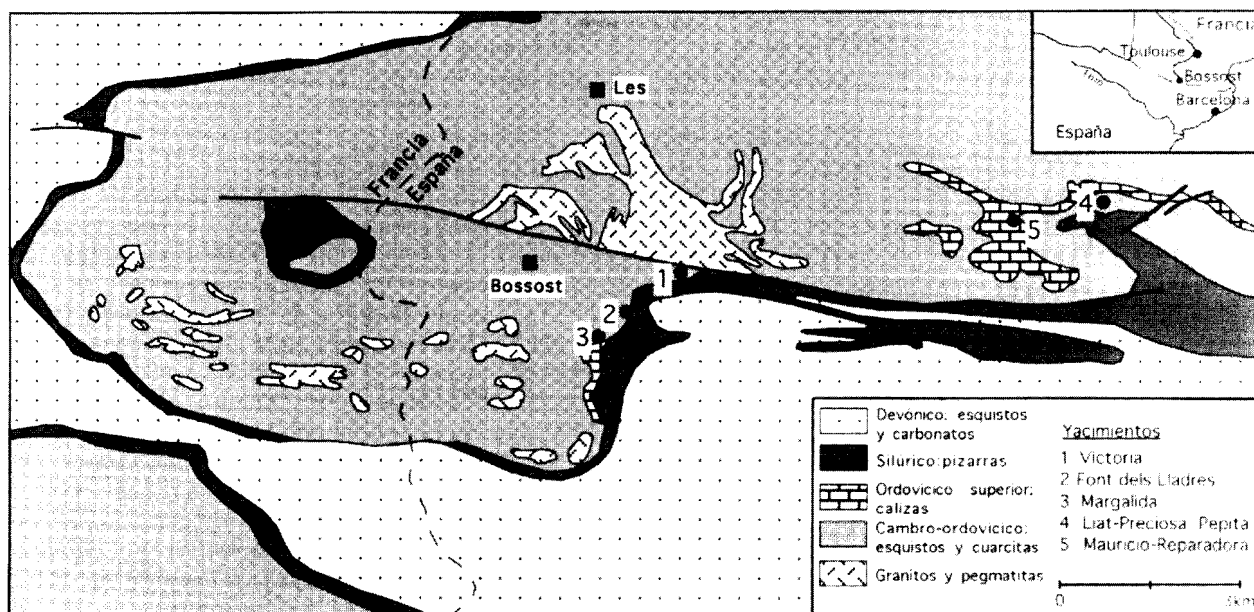


Fig. 1.—Esquema geológico del domo de Bossost (modificado a partir de Zwart, 1979) con las principales mineralizaciones de Zn-Pb.

Las menas metálicas presentes son de mayor a menor abundancia: pirrotina, esfalerita, galena, pirita y calcopirita. Como fases minoritarias cabe destacar: magnetita, arsenopirita, sulforarseniuros de Co-Ni y freibergita. La asociación mineral dominante dentro del sistema Fe-S-O en los depósitos encajados en esquistos y cuarcitas es la de pirrotina-pirrita, en tanto que en los encajados en carbonatos (Preciosa Pepita, por ejemplo) aparece la asociación pirrotina-magnetita (sin pirita). La presencia de las dos asociaciones parece indicar condiciones de  $fS_2$ - $FO_2$  y/o de pH diferentes durante los procesos de formación de los depósitos. La pirrotina (sulfuro de Fe más abundante) es una fase primaria, ya que presenta texturas de deformación y metamorfismo muy bien desarrolladas (Cardellach *et al.*, 1982) y no se han observado texturas de transformación de la pirita a pirrotina (desulfidización).

### Método analítico

Se ha analizado la composición isotópica del azufre en un total de 21 muestras de sulfuros (9 galenas, 10 esfaleritas y 2 pirrotinas). El azufre fue analizado en el  $SO_2$  obtenido a partir de la combustión de los sulfuros a  $1.000^\circ C$  en presencia de Cu y  $CuO$ . Las composiciones isotópicas fueron medidas en un espectrómetro de masas Nuclide-60 en el Departamento de Geología y Geofísica de la Universidad de Yale (USA). Los datos se representan en la notación  $\delta \text{‰}$  respecto al estándar CDT y se presentan en la tabla 1. El error analítico de las determinaciones es de  $\pm 0,2 \text{‰}$  ( $1\sigma$ ).

La composición isotópica del plomo ha sido analizada en seis muestras de galena. Dichas muestras fueron disueltas en  $HNO_3 + HClO_4$  y el plomo depositado electrolíticamente en forma de óxido sobre un ánodo de platino con una corriente de

2 voltios. La composición isotópica fue medida mediante la técnica de la gel de sílice en un espectrómetro de masas VG Micromas-30 en el Lamont-Doherty Earth Observatory (USA). Las composiciones isotópicas que se presentan son el resultado de dos análisis de una misma disolución.

### Discusión de los resultados

#### Isótopos de azufre

Los resultados obtenidos (tabla 1) muestran una variación muy importante en la composición isotópica del azufre de las muestras analizadas, desde  $\delta^{34}S = +15,1 \text{‰}$  en esfalerita de Preciosa Pepita (PP-1), hasta  $\delta^{34}S = -2,7 \text{‰}$  en galena de las labores inferiores de Liat (LTI-16). Los valores isotópicos más pesados pertenecen a muestras de esfaleritas estratiformes encajadas en carbonatos (Margalida, Preciosa Pepita y Reparadora), mientras que las muestras de sulfuros encajados en esquistos y cuarcitas muestran valores más ligeros: media de  $+1,3 \text{‰}$  ( $n=6$ ) en el área de Bossost (Victoria, Font dels Lladres y Solitaria) y de  $+2,3 \text{‰}$  ( $n=8$ ) en la de Liat.

Un detalle importante en la interpretación de estos resultados estriba en conocer el efecto que ha podido tener el metamorfismo regional sobre las composiciones isotópicas originales de los sulfuros. De los tres pares galena-esfalerita analizados, dos de ellos de mina Margalida (muestras MG-1 y MG-14) indican una T de equilibrio isotópico entre  $23$  y  $70^\circ C$  respectivamente (temperatura calculada a partir de la ecuación de Ohmoto y Rye, 1976), muy

inferior a la reflejada en las paragénesis encajantes (entre 400 y 500° C; Pujals, 1993), mientras que el otro, procedente de Liat (LTI-16) evidencia un claro desequilibrio isotópico.

Sería de esperar que la fase fluida generada durante el metamorfismo y que afectara a una masa de sulfuros de una forma difusa (pervasiva), diera lugar a un reequilibrio isotópico de los mismos que reflejara las condiciones de T del metamorfismo. El hecho de que se haya preservado una importante variación en la composición isotópica en los distintos depósitos, así como el desequilibrio isotópico entre los sulfuros, hace pensar que el metamorfismo y la deformación no han obliterado completamente la composición isotópica original y que los datos obtenidos pueden reflejar a grandes rasgos la composición isotópica de los sulfuros antes del metamorfismo. Este mismo fenómeno ha sido observado en distintos depósitos de sulfuros metamorfizados (Von Gehlen, 1983; Seccombe *et al.*, 1985).

Para conocer el origen del azufre a partir de la composición isotópica de un sulfuro, es preciso conocer los valores de temperatura, pH,  $fO_2$  y de fuerza iónica (I) de la solución en el momento de la deposición (Ohmoto, 1972). Si bien la falta de geotermómetros adecuados imposibilita determinar la temperatura de formación, a partir de las paragénesis minerales se pueden acotar algunos de los otros parámetros físico-químicos de los fluidos mineralizantes en el momento del depósito.

Así, en los yacimientos e indicios estudiados donde el sulfuro de Fe mayoritario es la pirrotina (Victoria, Font dels Lladres, Solitaria y Liat) es posible suponer que la fugacidad de oxígeno y por consiguiente la relación  $SO_4/H_2S$  del fluido eran bajas y en consecuencia que la especie de azufre dominante en la solución era el  $H_2S$ . De acuerdo con Ohmoto (1986), cuando la pirrotina es el sulfuro estable su  $\delta^{34}S$  es prácticamente igual a la del  $H_2S$  y a la del azufre total de la solución. Ello permite deducir que la composición isotópica del azufre de la solución mineralizante en estos depósitos era aproximadamente de +4,5‰ (media de 2 análisis; muestras LT-3 y LTI-20).

Las variaciones isotópicas del azufre en mineralizaciones encajadas en los materiales detríticos silíceos respecto al valor medio de +4,5‰ de la solución, puede ser explicado a partir de pequeñas oscilaciones de la  $fO_2$  (presencia de pirita posterior a la pirrotina) o de la temperatura durante la precipitación de los sulfuros. Sin embargo, los valores más elevados, obtenidos en esfaleritas de las minas Margalida y Preciosa Pepita (encajante carbonatado), apuntan hacia una fuente de S distinta. A pesar de no disponer de datos de temperatura ni de  $fO_2$  en el momento de la formación de estos depósitos, es

posible suponer una composición isotópica del azufre de la solución más elevada que la anterior y que podría haber tenido valores entre +10 y +14‰.

La dualidad de fuentes de azufre en un mismo tipo de depósito es algo frecuente en las mineralizaciones tipo sedimentario-exhalativo (Russell, 1983). Así, el alcance y evolución en el tiempo de los sistemas convectivos hidrotermales pueden llegar a provocar que las soluciones lixivien materiales que contengan azufre con distinta composición isotópica en momentos distintos de la evolución de dichos sistemas. Sin embargo, la falta de una fuente isotópicamente pesada (ej.: evaporitas) en la serie cambro-ordovícica no permite confirmar esta hipótesis.

Mientras que la composición isotópica del azufre total de la solución ( $\approx +4,5\%$ ) en los depósitos de Victoria, Font dels Lladres, Solitaria y Liat es compatible tanto con un azufre de origen magmático como con azufre originado por lixiviación de rocas magmáticas, la composición isotópica de los sulfuros encajados en carbonatos, indican una fuente claramente crustal para dicho azufre, probablemente relacionada con la reducción de sulfato de origen marino.

Así, la existencia de estas dos poblaciones isotópicamente contrastadas, parece estar relacionada con fuentes de azufre diferentes. Debido a la ausencia de magmatismo prehercínico en los Pirineos, la fuente más plausible del azufre en las mineralizaciones encajadas en esquistos y cuarcitas es la lixiviación de materiales detríticos, volcánicos o volcanosedimentarios de las series cambro-ordovícicas. En este caso, sería la misma solución hidrotermal la que aportaría el azufre necesario para la formación de los sulfuros. Por el contrario, en los sulfuros encajados en carbonatos, la fuente de azufre parece claramente asociada a la reducción de sulfato marino en medios parcialmente cerrados al mismo, con lo que la fuente de los metales y del azufre serían distintas.

La heterogeneidad de los isótopos de azufre comparada con la homogeneidad de los isótopos de plomo (como se verá en el siguiente apartado), sugiere que la fuente de los metales y del azufre no ha sido la misma lo que apoya la hipótesis anterior de fuentes de azufre localmente distintas.

### Isótopos de plomo

Los resultados obtenidos (tabla 2) muestran que las seis muestras analizadas, a diferencia de los datos del azufre, son isotópicamente muy homogéneas, independientemente de la morfología del depósito (estratiforme o filoniano), con relaciones:  $18,02 \leq {}^{206}Pb/{}^{204}Pb \leq 18,08$ ;  $15,66 \leq {}^{207}Pb/{}^{204}Pb \leq$

Tabla 1.—Composiciones isotópicas de los sulfuros expresadas en ‰ respecto al patrón CDT

Muestra	Mineral	Depósito	$\delta^{34}\text{S}_{\text{‰}}$
PP-1 .....	esfalerita	Preciosa Pepita	+15,1
MG-1e .....	esfalerita	Margalida	+11,8
MG-1g .....	galena	Margalida	+3,2
MG-14g .....	galena	Margalida	+4,4
MG-14e .....	esfalerita	Margalida	+10,4
MG-2g .....	galena	Margalida	+3,5
RB-1 .....	esfalerita	Reparadora	+5,5
V-1 .....	esfalerita	Victoria	+0,1
V-2 .....	galena	Victoria	+0,3
V-24 .....	galena	Victoria	+4,6
V-36 .....	esfalerita	Victoria	+1,0
FLL-1 .....	galena	Font dels Lladres	+3,2
SO-2 .....	esfalerita	Solitaria	+1,3
LT-1 .....	esfalerita	Liat	+4,2
LT-3 .....	pirrotina	Liat	+3,7
LT-2 .....	galena	Liat	-2,7
LT-4 .....	galena	Liat	+2,3
LTI-16g .....	galena	Liat	+2,6
LTI-16e .....	esfalerita	Liat	-1,5
LTI-20 .....	pirrotina	Liat	+5,4
ES-1 .....	esfalerita	Reparadora	+4,6

15,70 y  $38,16 \leq {}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} \leq 38,29$ . Estos valores, así como las curvas de crecimiento normal del plomo a partir de los modelos de Stacey y Kramers (1975) y de Cumming y Richards (1975) se han representado en la figura 2. Los valores de  $\mu$  y  $\omega$  que mejor se ajustan a las composiciones isotópicas de las galenas analizadas, tomando el modelo de crecimiento en dos estadios de Stacey y Kramers, son 10 y 40 respectivamente, compatibles con la hipótesis de un plomo evolucionado en una corteza con concentraciones de uranio típicas de la corteza superior y valores de torio ligeramente inferiores.

Las muestras analizadas se sitúan por encima de la curva del modelo de crecimiento continuo del plomo de Cumming y Richards (1975). En relación a las curvas de crecimiento del modelo de «plumbotectonics» de Doe y Zartman (1979), los valores  ${}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$  y  ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$  de las galenas analizadas se sitúan entre las curvas calculadas para la corteza superior e inferior. Aplicando el modelo de evolución del plomo de Cumming y Richards (1975), se

Tabla 2.—Relaciones isotópicas del plomo en las galenas analizadas

Muestra	Depósito	${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$	${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$	${}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$
MG-13 .....	Margalida	18,021	15,656	38,157
FLL-2 .....	Font dels Lladres	18,064	15,696	38,288
LT-16 .....	Liat	18,042	15,671	38,213
LT-2 .....	Liat	18,054	15,671	38,213
V-24 .....	Victoria	18,080	15,676	38,226
M-11 .....	Mauricio	18,045	15,670	38,198

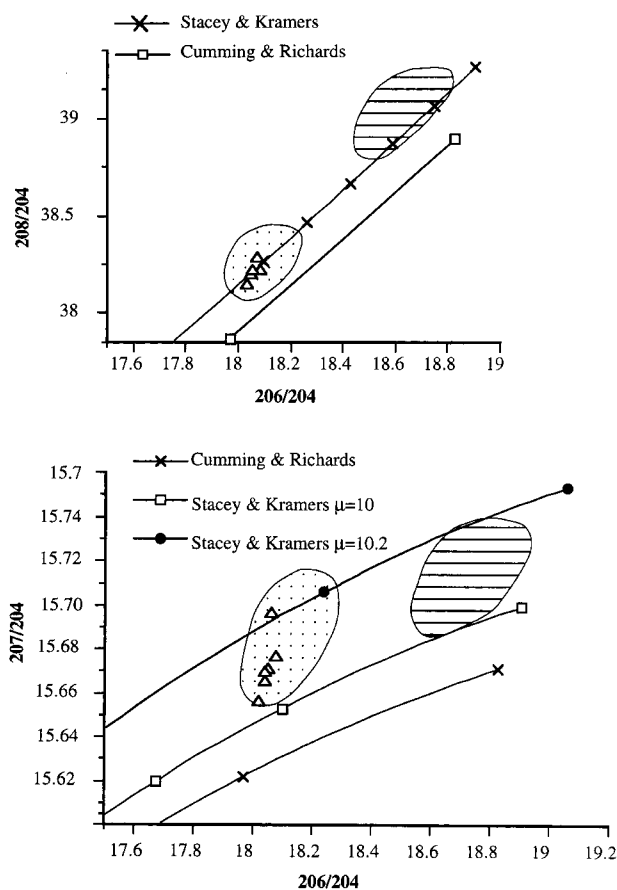


Fig. 2.—Diagrama  ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$  frente a  ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$  y  ${}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$  frente a  ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$  de las muestras de galena analizadas. El sombreado corresponde a los datos de Marcoux (1987) en galenas del área de Pierrefitte (Pirineo francés) y la zona rayada a los datos de Marcoux *et al.* (1991), obtenidos en depósitos filonianos del área del Canigó (Pirineo Oriental). Asimismo se han representado las curvas de crecimiento del plomo de Stacey y Kramers (1975) y Cumming y Richards (1975).

han podido calcular unas edades entre 422 y 452 m.a., que sitúan el episodio mineralizante en el Ordovícico superior, edad de los materiales encajantes.

Las relaciones isotópicas del plomo para mineralizaciones sedimentario-exhalativas ordovícicas y devónicas del anticlinal de Pierrefitte (Pirineo Central), situadas al NW de la zona estudiada (Marcoux, 1987), coinciden con las que se presentan en este trabajo (fig. 2). Todas ellas, sin embargo, son marcadamente diferentes de las encontradas por Marcoux *et al.* (1991) en otros yacimientos de los Pirineos Orientales (fig. 2), distintos de los que nos ocupan tanto en edad como en tipología. En estos últimos, las relaciones isotópicas permiten diferenciar galenas genéticamente distintas.

El carácter homogéneo de los isótopos de plomo en los yacimientos estudiados del valle de Arán,

parece indicar una fuente homogénea de los metales, o en caso contrario, un sistema de transporte hidrotermal que haya sido capaz de homogeneizar el plomo procedente de fuentes distintas. En ausencia de mecanismos claros de homogeneización isotópica, la interacción de un fluido mineralizante con rocas de edades diversas, con contenidos de U y/o Th y/o Pb, debería haber dado a una variación de las relaciones isotópicas del plomo ( $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  –  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ) de las galenas de las distintas mineralizaciones. Por otro lado, solamente la interacción de un fluido con materiales de edad mucho más antigua que los materiales Fanerozoicos que afloran en esta región podría provocar una variación de las relaciones isotópicas del plomo lo que parece confirmar la idea de una única fuente de este elemento.

Este hecho parece apoyar la hipótesis favorable hacia un origen sedimentario-exhalativo de los depósitos, contemporáneos con los encajantes de edad ordocívica, ya que cualquier proceso de removilización posterior hubiera dado lugar a variaciones de las relaciones isotópicas de un depósito a otro, tal y como se da en las mineralizaciones filonianas del Pirineo Oriental (Marcoux *et al.*, 1991). Una explicación alternativa, aunque poco probable sería suponer que las removilizaciones hercínicas hubieran implicado a fluidos refractarios a la lixiviación de U y/o Th y/o Pb de los materiales atravesados y que contuvieran plomo procedente exclusivamente del lavado de mineralizaciones ordovícicas.

## Conclusiones

Los sulfuros de los depósitos encajados en materiales cambro-ordovícicos del valle de Arán (Lleida), presentan una variación en la composición isotópica compatible con la presencia de dos fuentes de azufre distintas. Una de ellas, claramente cortical, es isotópicamente pesada ( $\delta^{34}\text{S} \approx 10$  a  $+14\text{‰}$ ) y se pudo originar por reducción del sulfato de origen marino en un ambiente parcialmente cerrado a la fuente de sulfato. A este grupo pertenecen los depósitos encajados en carbonatos de las minas Margalida y Preciosa Pepita.

La otra fuente de azufre, presente en la mayoría de depósitos estudiados, encajados en materiales detríticos, corresponde a un azufre isotópicamente más ligero:  $\delta^{34}\text{S} \approx +4,5\text{‰}$ . La ausencia de magmatismo prehercínico en el Pirineo hace pensar en un origen asociado a la lixiviación de los materiales cambro-ordovícicos en los que aparecen rocas volcánicas (riolitas) y volcanosedimentarias.

El metamorfismo Hercínico no ha obliterado las

diferencias isotópicas entre los distintos sulfuros, hecho que coincide con lo observado por varios autores en depósitos metamorfozados de características similares. Las variaciones en la  $\delta^{34}\text{S}$  de los sulfuros analizados dentro de cada una de las dos litologías encajantes, son compatibles con pequeñas variaciones en la  $f\text{O}_2$  dentro del límite de estabilidad de la asociación pirita-pirrotina. La presencia del par pirrotina-magnetita en Preciosa Pepita, sugiere un ambiente de formación en condiciones de  $f\text{S}_2$  más baja y/o pH más elevado respecto a la de los demás depósitos.

Las relaciones:  $18,02 \leq ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \leq 18,08$ ;  $15,66 \leq ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \leq 15,70$  y  $38,16 \leq ^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \leq 38,29$  son indicativas de un plomo evolucionado en una corteza con concentraciones de uranio típicas de la corteza superior y de torio ligeramente inferiores. Las edades calculadas a partir del modelo de evolución del plomo de Cumming y Richards (1975), varían entre 422 y 452 m.a., situando el episodio mineralizante en el Ordovícico superior, edad de los materiales encajantes. Este dato reafirma la hipótesis del origen sedimentario-exhalativo de las mineralizaciones.

El contraste entre la variabilidad de la composición isotópica de los sulfuros y la homogeneidad de las relaciones isotópicas del plomo, sugiere que ambos elementos proceden de fuentes distintas. Las relaciones isotópicas del Pb en las galenas indica una fuente de plomo homogénea o, alternativamente, que ha habido un mecanismo capaz de homogeneizar el plomo procedente de fuentes diferentes, aunque la falta de evidencias a favor de esta última hipótesis apunta hacia la primera como más plausible.

## AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer al Dr. Antonio Teixell los comentarios en la revisión crítica del manuscrito. Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto de la DGICYT PB92-0597.

## Referencias

- Alonso, J. L. (1979). *Deformaciones sucesivas en el área comprendida entre Liat y el puerto de Orlá. Control estructural de los depósitos de sulfuros (valle de Arán, Pirineos Centrales)*, tesis de Licenciatura, Univ. Oviedo, 26 págs.
- Cardellach, E., Phillips, R. y Ayora, C. (1982). Metamorphosed stratiform sulphides of the Liat area, Central Pyrenees, Spain. *Trans. Inst. Min. Metall.* (Sect. B: Appl. Earth Sci.), 91, B90-94.
- Cumming, G. L. y Richards, J. R. (1975). Ore lead isotope ratios in continuously changing earth. *Earth Planet. Sci. Letters*, 28, 155-171.

- Doe, B. R. y Zartman, R. E. (1979). Plumbotectonics I: the Phanerozoic. In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (H. L. Barnes, ed.), John Wiley and Sons, New York, 22-70.
- García Sansegundo, J. y Alonso, J. L. (1989). Stratigraphy and structure of the southeastern Garone Dome. *Geodinamica Acta*, 3, 127-134.
- Marcoux, E. (1987). Isotopes du plomb et paragenèses métalliques, traceurs de l'histoire des gites minéraux. *Bur. Recherches Géol. Min.*, 117, 1-289.
- Marcoux, E., Joubert, M. y Lescuyer, J. L. (1991). Origine des minéralisations stratiformes de la bordure du Canigou (Pyrénées-orientales, France); apport de la géochimie isotopique du plomb. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 312, série II, 281-287.
- Martínez, A., Vergés, J. y Soler, M. (1982). Exploración estratégica y táctica del Pirineo Central: Investigación geológico-minera de la zona de Liat-Montgarri (Vall d'Aran). Informe interno. *Inst. Geol. Min. España*, 1-60.
- Ohmoto, H. (1972). Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.*, 67, 551-578.
- Ohmoto, H. (1986). Stable isotope geochemistry of ore deposits. In: *Stable isotopes in high temperature geological processes* (J. W. Valley, H. P. Taylor y J. R. O'Neil, eds.), Mineralogical Society of America, 491-559.
- Ohmoto, H., y Rye, R. O. (1976). Isotopes of sulfur and carbon. In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (H. L. Barnes, ed.), John Wiley and Sons, New York, 509-567.
- Ovejero, G. (1991). Mineralizaciones Zn-Pb ordovícicas del anticlinorio de Bossost. Yacimientos de Liat y Victoria, Valle de Arán, Pirineo (España). *Bol. Geol. Min.*, 102, 356-377.
- Pouit, G. (1978). Différents modèles de minéralisations «hidrotermale-sédimentaire» à Zn (Pb) du Paléozoïque des Pyrénées Centrales. *Miner. Deposita*, 13, 411-421.
- Pouit, G. (1986). Les minéralisations Zn-Pb exhalatives-sédimentaires de Bentaillou et de l'anticlinorium paléozoïque de Bossost (Pyrénées ariégoises, France). *Chron. Rech. Min.*, 185, 3-16.
- Pujals, I. (1993). *Las mineralizaciones de sulfuros en el Cambro-Ordovícico de la Val d'Aran (Pirineo Central, Lérida)*, Tesis Doctoral, Univ. Autónoma Barcelona, 294 págs.
- Russell, M. J. (1978). Downward excavating hydrothermal cells and Irish-type ore deposits: Importance of an underlying thick Caledonian prism. *Inst. Mining Metallurgy Trans.*, 87, sec. B, 168-171.
- Seccombe, P. K., Spry, P. G., Both, R. A., Jones, M. T. y Schiller, J. C. (1985). Base metal Mineralizations in the Kanmantoo Group, South Australia: A Regional Sulfur Isotope Study. *Econ. Geol.*, 80, 1824-1841.
- Stacey, J. S. y Kramers, J. D. (1975). Approximation of terrestrial lead isotope evolution by two-stage model. *Earth Planet. Sci. Letters*, 26, 207-221.
- Stolojan, N., Viland, J. C., Beziat, P., Picot, M., Bornuat, M., Cortial, P., Lagny, P. y Pouit, G. (1991). Les gisements de plomb-zinc en France; situation en 1991. *BRGM, Comité de l'inventaire des ressources minières métropolitaines*, 1, 1-276.
- Von Gehlen, K. (1983). Sulphur isotopes in metamorphosed Precambrian Fe-Pb-Zn-Cu sulphides and barite at Aggeneys and Gamsberg, South Africa. *Miner. Mag.*, 47, 481-486.
- Zwart, H. J. (1979). The Geology of the Central Pyrenees. *Leidse Geol. Meded.*, 50, 1-74.

Recibido el 6 de noviembre de 1996.  
Aceptado el 18 de diciembre de 1996.